

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-095434

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.Cl. G03F 7/039
 G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/033
 H01L 21/027

(21)Application number : 09-250530

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1997

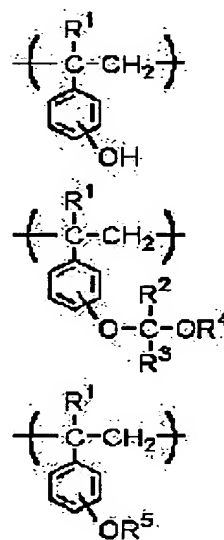
(72)Inventor : TAKAHASHI KENJI
GO SEIKAN

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type photoresist compsn. capable of giving a pattern whose shape is faithful to that of a mask pattern and excellent in sensitivity and resolution and to reduce the dependency of the compsn. on a substrate.

SOLUTION: The photoresist compsn. contains a resin having structural units represented by formulae Ia, Ib and Ic, an acid generator and a tert. amine compd. which keeps a solid or liq. state at $\leq 200^{\circ}$ C under atmospheric pressure. In the formulae, R¹ is H or methyl, R² is H or alkyl, R³ and R⁴ are individually alkyl, or R³ and R⁴ together may form tri- or tetramethylene chain and R⁵ is alkyl. The compsn. is further effective when an org. acidic component having pKa of 2-5 is contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3817347

[Date of registration] 16.06.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-07157

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 25.04.2003
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-95434

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
7/033	5 0 3	7/033 5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-250530

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月16日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 高橋 憲司

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 呉 錫煥

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

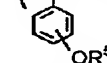
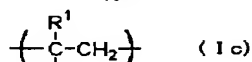
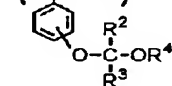
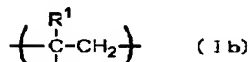
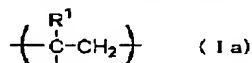
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 マスクパターンに忠実な形状のパターンを与えることができ、かつ感度や解像度に優れた化学増幅型のポジ型フォトレジスト組成物を提供し、さらにはその基板依存性を少なくする。

【解決手段】 式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic)



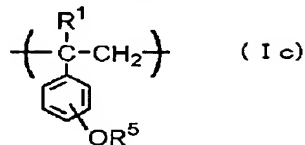
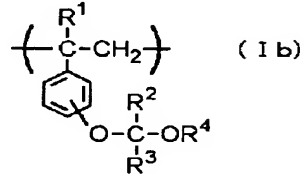
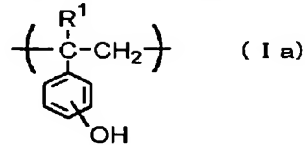
(R¹ は水素又はメチルを表し、R² は水素又はアルキ

ルを表し、R³ 及びR⁴は互いに独立にアルキルを表すか、又はR³ とR⁴ が一緒になってトリ若しくはテトラメチレン鎖を形成し、R⁵ はアルキルを表す) で示される各構造単位を有する樹脂 (A)、酸発生剤 (B)、及び常圧において200℃以下では固体又は液体を保つ3級アミン化合物 (C) を含有するポジ型フォトレジスト組成物。さらに、pKa が2~5の有機酸性成分 (D) を含有するのが一層有効である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic)



(式中、 R^1 は水素又はメチルを表し、 R^2 は水素又は炭素数 1～6 のアルキルを表し、 R^3 及び R^4 は互いに独立に、炭素数 1～6 のアルキルを表すか、又は R^3 と R^4 が一緒になってトリメチレン若しくはテトラメチレン鎖を形成し、そして R^5 は炭素数 1～6 のアルキルを表す) で示される各構造単位を有する樹脂 (A)、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤 (B)、及び常圧において 200℃より低い温度では固体又は液体を保つ 3級アミン化合物 (C) を含有することを特徴とする、ポジ型フォトレジスト組成物。

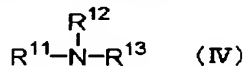
【請求項 2】樹脂 (A) が、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) で示される各構造単位を 1 分子中に有する高分子化合物である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】樹脂 (A) が、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) で示される各構造単位の合計モル量を基準に、式 (Ib) の構造単位を 10～40 モル%、そして式 (Ic) の構造単位を 5～20 モル%含有する請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】式 (Ib) の構造単位と式 (Ic) の構造単位の合計量が、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) で示される各構造単位の合計モル量を基準に、15～50 モル%である請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】酸発生剤 (B) がジアゾメタンジジスルホニル化合物である請求項 1～4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】3級アミン化合物 (C) が、式 (IV)



(式中、 R^{11} 及び R^{12} は互いに独立に、炭素数 1～8 のアルキル若しくは炭素数 8 以下のシクロアルキルを表すか、又は R^{11} と R^{12} が一緒になってそれらが結合する窒素原子とともに環を形成し、そして R^{13} は炭素数 1～8

2

のアルキル又は炭素数 8 以下のシクロアルキルを表す) で示される請求項 1～5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】樹脂 (A) の重量を基準に、酸発生剤 (B) を 1～10 重量%、及び 3級アミン化合物 (C) を 0.02～1 重量%含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】さらに、 pK_a が 2～5 の有機酸性成分 (D) を含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

10 【請求項 9】有機酸性成分 (D) がカルボン酸である請求項 8 記載の組成物。

【請求項 10】樹脂 (A) の重量を基準に、酸発生剤 (B) を 1～10 重量%、3級アミン化合物 (C) を 0.02～1 重量%、及び有機酸性成分 (D) を 0.03～1 重量%含有する請求項 8 又は 9 記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、遠紫外線 (エキシマレーザ等を含む)、電子線、X線又は放射光のような高エネルギーの放射線によって作用し、半導体集積回路などの製作に用いられるリソグラフィに適したポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになってい。こうした要求に対して、特に 64M DRAM 及び 256M DRAM の製造を可能とすることから、エキシマレーザリソグラフィが注目されている。かかるエキシマレーザリソグラフィプロセスに適したレジストとして、酸触媒及び化学増幅効果を利用した、いわゆる化学増幅型レジストが提案されている。化学増幅型レジストは、放射線の照射部で酸発生剤から発生した酸を触媒とする反応により、照射部のアルカリ現像液に対する溶解性を変化させるものであり、これによってポジ型又はネガ型のパターンが得られる。

【0003】化学増幅型レジストは、放射線照射部で発生した酸が、その後の熱処理 (postexposure bake : 以下、PEB と略す) によって拡散し、照射部の現像液に対する溶解性を変化させるための触媒として作用するものである。このような化学増幅型レジストには、環境の影響を受けやすいという欠点がある。

【0004】例えば、現像後に得られるパターンの表面部が外側へ張り出す現象 (T-シェーブと呼ばれる) が発生し、解像度の低下とともにプロファイルの悪化をもたらすことがある。これは、環境雰囲気中に微量存在するアミン類などにより、レジスト中で発生した酸が失活することが原因といわれている。また、放射線照射部で発生した酸がその後の熱処理により拡散する際に、その移動距離が大きすぎると、未露光部へも影響を及ぼし、結果としてパターンの一部の欠損 (膜減り) をもたらす

3

こともある。このような酸の失活を抑制し、あるいは熱処理後の酸の拡散距離をコントロールする目的で、化学増幅型レジストにクエンチャーとして含窒素化合物を添加することが知られている。これによって、レジストのプロファイル及び解像度はそれなりに向上する。

【0005】一方、含窒素化合物の添加により膜張り現象は解消されても、レジストを塗布しようとする基板の種類によって現像後のパターン底部の形状が変化することも知られている。この現象は、基板表面の性状が塩基性又は酸性であることに起因すると考えられている。すなわち、基板表面が塩基性的場合、レジストの放射線照射部で発生した酸が基板との界面で失活し、パターンは基板との界面部分が広がった状態（裾引き形状）となる。逆に基板表面が酸性の場合、基板界面におけるレジストの放射線未照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、基板界面のパターンに食い込みを発生させる。これらの現象が生じると、パターン形状の悪化だけでなく、解像度も低下し、寸法の再現性が著しく損なわれることになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的の一つは、マスクパターンに忠実な形状のパターンを与えることができ、かつ感度や解像度に優れた化学増幅型のポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することにある。

【0007】本発明の別の目的は、各種基板の性状に依存せずに、上記のような優れた形状のパターンを与えることができる化学増幅型のポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することにある。

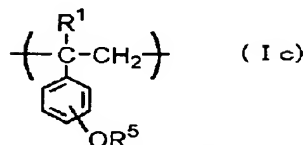
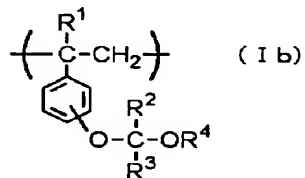
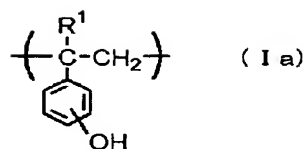
【0008】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、特定の樹脂と特定のアミン化合物を組み合わせることによって第一の目的が達成され、さらには、これらに弱酸性の有機化合物を組み合わせることによって第二の目的も達成され、優れた性能を有するポジ型フォトリソレジスト組成物が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic)

【0010】

4



【0011】(式中、R¹ は水素又はメチルを表し、R² は水素又は炭素数 1～6 のアルキルを表し、R³ 及び R⁴ は互いに独立に、炭素数 1～6 のアルキルを表すか、又は R³ と R⁴ が一緒になってトリメチレン若しくはテトラメチレン鎖を形成し、そして R⁵ は炭素数 1～6 のアルキルを表す) で示される各構造単位を有する樹脂 (A)、放射線的作用により酸を発生する酸発生剤 (B)、及び常圧において 20℃以下では固体又は液体を保つ 3 級アミン化合物 (C) を含有してなるポジ型フォトリソレジスト組成物を提供するものである。さらにこの組成物は、pKa が 2～5 の有機酸性成分 (D) を含有するのが一層有効である。

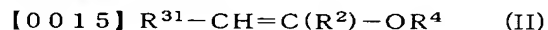
【0012】

【発明の実施の形態】化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物の主体となる樹脂は、それ自体ではアルカリに対して不溶性又は難溶性であるが、酸的作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであり、通常は、ポリビニルフェノール又はポリイソプロペニルフェノールのフェノール性水酸基の一部を酸に不安定な基で保護した樹脂が用いられる。本発明では、前記式 (Ia) で示されるポリビニルフェノール又はポリイソプロペニルフェノール由来の構造単位を有するとともに、さらに前記式 (Ib) 及び (Ic) に示すような、少なくとも 2 種類の保護基を有する樹脂を用いる。この樹脂は、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) 以外の構造単位を含んでもよく、したがってベースとなるアルカリ可溶性樹脂としては、ポリビニルフェノール樹脂及びポリイソプロペニルフェノール樹脂のほか、ビニルフェノールとスチレンとの共重合体、イソプロペニルフェノールとスチレンとの共重合体などが用いられる。ビニルフェノール及びイソプロペニルフェノールにおける水酸基とビニル基又はイソプロペニル基との位置関係は特に限定されないが、一般には p-ビニルフェノール又は p-イソプロペニルフェノールが好ましい。これらのアルカリ可溶性樹脂のな

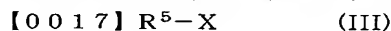
かでも、ポリビニルフェノール系樹脂、すなわちビニルフェノールの単独重合体又はビニルフェノールと他の単量体との共重合体が好ましく用いられる。

【0013】式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) の各構造単位は、樹脂 (A) 全体の中に存在していればよく、その存在形態は特に限定されない。例えば、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) の各構造単位を 1 分子中に含む高分子化合物 (共重合体) を用いてもよいし、それぞれの構造単位を独立に有する複数の高分子化合物 (単独重合体又は共重合体) を混合して用いてもよい。

【0014】前者の共重合体は、具体的には例えば、式 (Ia) の構造単位に導くためのビニルフェノール又はイソプロペニルフェノール、式 (Ib) の構造単位に導くためのビニル又はイソプロペニル化合物、及び式 (Ic) の構造単位に導くためのビニル又はイソプロペニル化合物を用いて共重合する方法、ポリビニルフェノール又はポリイソプロペニルフェノールに、式 (Ib) 中の $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する保護基及び式 (Ic) 中の $-R^5$ に相当する保護基を任意の順序で導入する方法、式 (Ib) 又は (Ic) の構造単位からなる単独重合体を加水分解して、そのエーテル結合の一部を水酸基とし、その後当該水酸基の一部に、当初の単独重合体中には存在していなかった式 (Ic) 又は (Ib) 中の保護基、すなわち $-R^5$ 又は $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する保護基を導入する方法などにより、製造しうる。これらの反応において、式 (Ib) 中の $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する保護基の導入には、式 (II)



【0016】(式中、 R^2 及び R^4 は前記の意味を表し、そして R^{31} は水素若しくは前記 R^3 より炭素数の 1 少ないアルキルを表すか、又は R^{31} と R^4 が一緒になってエチレン若しくはトリメチレン鎖を形成する) で示される不飽和化合物を用いることができ、また式 (Ic) 中の $-R^5$ に相当する保護基の導入には、式 (III)



【0018】(式中、 R^5 は前記の意味を表し、そして X はヨウ素などのハロゲンを表す) で示されるハロゲン化アルキル化合物を用いることができる。

【0019】また、式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) の各構造単位を独立に有する複数の高分子化合物を混合して用いる態様には、式 (Ia) の構造単位を有するポリビニルフェノール又はポリイソプロペニルフェノール、式 (Ib) の構造単位を有する第一の保護化ポリマー、及び式 (Ic) の構造単位を有する第二の保護化ポリマーを組み合わせる態様のほか、式 (Ia) の構造単位と式 (Ib) の構造単位を有する高分子化合物 (共重合体) 及び式 (Ia) の構造単位と式 (Ic) の構造単位を有する高分子化合物 (共重合体) を組み合わせる態様などが包含される。

【0020】これらのなかでも、式 (Ia)、(Ib) 及び

(Ic) の各構造単位を 1 分子中に含む高分子化合物、例えば、式 (Ic) の構造単位を有する単独重合体を加水分解して、当該式中の $-OR^5$ の一部を水酸基にし、その水酸基の一部に式 (Ib) 中の $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する保護基を導入することによって得られる樹脂は、それを含むフォトリソ組成物の性能が良好であることなどから、有利に用いられる。

【0021】式 (Ib) において、 R^2 は水素又は炭素数 1~6 のアルキルであり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ炭素数 1~6 のアルキルであるか、又は R^3 と R^4 が一緒になってトリメチレン若しくはテトラメチレン鎖を形成する。ここでいうアルキルは、直鎖でも分岐していてもよい。式 (Ib) 中の $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する保護基の具体例としては、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-メトキシエチル、1-エトキシエチル、1-プロポキシエチル、1-ブトキシエチル、1-イソブトキシエチル、1-tert-ブトキシエチル、1-メトキシ-1-メチルエチル、1-エトキシ-1-メチルエチル、1-メチル-1-プロポキシエチル、1-tert-ブトキシ-1-メチルエチル、1-エトキシプロピル、1-メトキシブチルなどが挙げられる。これらの保護基のなかでも、本発明においては特に、1-エトキシエチルが好ましい。

【0022】また式 (Ic) において、 R^5 は炭素数 1~6 のアルキルであり、直鎖でも分岐していてもよい。具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシルなどが挙げられる。これらの保護基のなかでも、本発明においては特に、tert-ブチルが好ましい。

【0023】ポリビニルフェノール又はポリイソプロペニルフェノール系の樹脂に式 (Ib) 中の $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ 及び式 (Ic) 中の $-R^5$ に相当するそれぞれの保護基を導入するとして、フェノール性水酸基のうち保護基で置換されたものの割合 (保護基導入率) は、 $-C(R^2)(R^3)-OR^4$ に相当する基が 10~40% の範囲、そして $-R^5$ に相当する基が 5~20% の範囲にあるのが好ましい。また、両方の保護基を合わせて、15~50%、とりわけ 25~40% の範囲にあるのが好ましい。換言すれば、樹脂 (A) 中の式 (Ia)、(Ib) 及び (Ic) で示される各構造単位の合計モル量を基準に、式 (Ib) の構造単位が 10~40 モル%、そして式 (Ic) の構造単位が 5~20 モル% の範囲にあるのが好ましく、また、式 (Ib) の構造単位及び式 (Ic) の構造単位の合計量は、15~50 モル%、特に 25~40 モル% の範囲にあるのが好ましい。

【0024】フォトリソ組成物を構成する酸発生剤 (B) は、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、酸を発生する各種の化合物であることができ、もちろん、2 種以

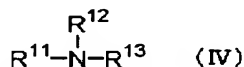
上の化合物の混合物として用いることもできる。例えば、オニウム塩、有機ハロゲン化合物、ジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物、芳香族基を有するジスルホン系化合物、オルトキノンジアジド化合物、スルホン酸系化合物などが挙げられる。

【0025】本発明においては、ジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物が酸発生剤として好ましく用いられる。酸発生剤となるジアゾメタンジスルホニル骨格を有する化合物には、例えば、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トリルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（4-tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-キシリルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンなどが包含される。

【0026】以上の樹脂（A）及び酸発生剤（B）に加えて、本発明のフォトレジスト組成物は、クエンチャーとして特定の3級アミン化合物（C）を含有する。この3級アミン化合物（C）は、基板上に形成されたレジスト膜のプリベーク後もこのレジスト膜中に残存して効果を発揮するためには、プリベークの温度で蒸発しないものであるのが望ましく、またその他のレジスト性能との関係も加味して、本発明では、常圧において200℃より低い温度で固体又は液体を保つものが用いられる。ここで、「常圧において200℃より低い温度で固体又は液体を保つ」とは、一般には、常圧における沸点が200℃以上であることを意味するが、常圧での沸点測定において、200℃以上の温度で分解するものであってもよい。

【0027】3級アミン化合物（C）は、3級窒素原子を有し、かつ常圧において200℃より低い温度で固体又は液体を保つものであればよいが、脂肪族3級アミン化合物、すなわち、3級窒素原子に結合する基がすべて脂肪族基である化合物が好ましい。かかる好ましい3級アミン化合物（C）として、具体的には次式（IV）で示されるものを挙げることができる。

【0028】



【0029】式中、 R^{11} 及び R^{12} は互いに独立に、炭素数1～8のアルキル若しくは炭素数8以下のシクロアルキルを表すか、又は R^{11} と R^{12} が一緒になってそれらが結合する窒素原子とともに環を形成し、そして R^{13} は炭素数1～8のアルキル又は炭素数8以下のシクロアルキルを表す。

【0030】ここで、アルキルは直鎖でも分岐していてもよく、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} で表されるアルキル及びシクロアルキルとして、具体的には例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オ

クチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルなどを挙げることができる。また、 R^{11} と R^{12} が一緒になってそれらが結合する窒素原子とともに環を形成する場合、その環は、例えば、ピロリジン環のような5員環や、ピペリジン環のような6員環などであることができ、これらの環には、さらにアルキルが結合してもよい。

【0031】本発明に用いられる常圧において200℃以下の温度で固体又は液体を保つ3級アミン化合物

（C）として、具体的には例えば、トリブチルアミン、N-メチルジオクチルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミン、N-エチルジシクロヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、トリス（2-エチルヘキシル）アミン、トリオクチルアミン、トリイソオクチルアミンなどを挙げることができる。

【0032】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、以上説明した樹脂（A）、酸発生剤（B）及び3級アミン化合物（C）を必須に含有するものであるが、もちろん他の成分を含有することもできる。特に、 pK_a が2～5の範囲にある有機酸性成分（D）を含有させることにより、レジストのパターン形状を一層良好にするとともに、基板の種類による影響を受けることなく、各種基板上で、マスクパターンの形状に忠実な矩形のパターンを与えるようになる。有機酸性成分（D）は、特に本発明で規定する樹脂（A）、酸発生剤（B）及び3級アミン化合物（C）との組合せで、優れた効果を発揮する。

【0033】ここで規定する pK_a は、よく知られているように、弱電解質の水溶液中での電離定数 K_a の常用対数に負号を付けたもの、すなわち、 $pK_a = -\log_{10} K_a$ と定義される。 pK_a が2～5の範囲にある有機酸性成分（D）は、定性的には、弱酸性の有機化合物と説明することもできる。ここで用いる有機酸性成分（D）の pK_a が5より大きいと、各種基板上でのパターン形状の悪化を防止する効果が小さくなり、一方 pK_a が2より小さくなると、フォトレジスト組成物の放射線未照射部におけるアルカリ溶解性に影響を与え、かえってレジストの性能劣化を引き起こす。 pK_a が2～5の範囲にある有機酸性成分（D）としては、特にカルボン酸が好ましい。

【0034】本発明に用いられる有機酸性成分（D）として、具体的には例えば、酢酸、フェニル酢酸、シクロヘキサンカルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、m-又はp-ヒドロキシ安息香酸、m-又はp-ニトロ安息香酸、1-又は2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、フマル酸、フタル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、アジピン酸、グリコール酸、トロピック酸などを挙げることができる。

【0035】本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、樹脂（A）は、この組成物中の全固形分重量を基

準に、通常 70 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上であり、その他の成分は、この樹脂 (A) の重量を基準に、酸発生剤 (B) が 1~10 重量%の範囲、3級アミン化合物 (C) が 0.02~1 重量%の範囲にあるのが好ましい。また有機酸性成分 (D) を用いる場合は、同じく樹脂 (A) の重量を基準に、0.03~1 重量%の範囲で存在させるのが好ましい。本発明のフォトレジスト組成物は、必要に応じてさらに他の成分、例えば、溶解抑制剤、増感剤、染料、接着性改良剤、電子供与体など、この分野で慣用されている各種の添加物を含有することもできる。

【0036】このフォトレジスト組成物は通常、全固形分濃度が 10~50 重量%となるように、上記各成分を溶剤に混合してレジスト溶液が調製され、シリコンウェハなどの基体上に塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解するものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールモノ又はジエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル及びピルビン酸エチルのようなエステル類、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、キシレンのような芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせ用いることができる。

【0037】基体上に塗布されたレジスト膜からは、その後通常、プリベーク、パターンニング露光、PEB、アルカリ現像液による現像の各工程を経て、ポジ型パターンが形成される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般的には、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムハイドロキサイド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0038】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。

【0039】合成例1(2元保護樹脂の製造:本発明用)

p-tert-ブトキシスチレン[北興化学(株)製]を常法によりラジカル重合して、ポリスチレン換算重量平均分子量 20,000 のポリ(p-tert-ブトキシスチレン)

を得た。この樹脂をジオキサン中で塩酸により加水分解して、tert-ブトキシ化率 $\left[=\frac{\text{tert-ブトキシ基}}{\text{tert-ブトキシ基}+\text{水酸基}}\right]$ のモル分率が10%の、部分tert-ブトキシ化ポリ(p-ビニルフェノール)を得た。この部分tert-ブトキシ化ポリ(p-ビニルフェノール)25g(p-ビニルフェノール単位として200ミリモル)、及びp-トルエンスルホン酸0.012g(0.06ミリモル)を、1,4-ジオキサン250gに溶解した。この溶液に、エチルビニルエーテル4.34g(60ミリモル)を滴下し、その後25℃で5時間反応させた。

【0040】この反応溶液をイオン交換水1500mlに滴下し、次に濾別して、白色のウェットケーキを得た。このウェットケーキを再度1,4-ジオキサン200gに溶解し、次にイオン交換水1500mlに滴下し、濾別した。得られたウェットケーキを600gのイオン交換水中で攪拌して洗浄し、濾過してウェットケーキを取り出し、さらにこのイオン交換水による洗浄操作を2度繰り返した。得られた白色のウェットケーキを減圧乾燥して、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基が部分的にtert-ブチルエーテル化及び1-エトキシエチルエーテル化された樹脂を得た。この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、p-ビニルフェノール単位を構成する水酸基の23%が1-エトキシエチル基で保護されていた。したがってこの樹脂は、1-エトキシエチル基を有する構造単位が23モル%、tert-ブトキシ基を有する構造単位が10モル%、水酸基を有する構造単位が残り67モル%のものである。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は22,000、多分散度は2.10であった。これを樹脂A1とする。

【0041】合成例2(1元保護樹脂の製造:比較用)

窒素置換された500mlの四つ口フラスコに、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)23,900、多分散度(Mw/Mn)1.12のポリ(p-ビニルフェノール)[日本曹達(株)製の“VP-15000”]25g(p-ビニルフェノール単位として208ミリモル)及びp-トルエンスルホン酸0.021g(0.109ミリモル)を入れ、1,4-ジオキサン250gに溶解した。この溶液にエチルビニルエーテル7.88g(109ミリモル)を滴下し、その後25℃で5時間反応させた。以後合成例1と同様の水洗・乾燥操作を行い、ポリ(p-ビニルフェノール)の水酸基が部分的に1-エトキシエチルエーテル化された樹脂を得た。この樹脂を $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、水酸基の35%が1-エトキシエチル基で保護されていた。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は31,200、多分散度は1.17であった。これを樹脂AXとする。

【0042】実施例1~3及び比較例1~4

表1に示す樹脂13.5部、酸発生剤としてビス(シクロ

ヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 0.5部、及び表 1 に示すアミン 0.025部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.5部に溶解した。この溶液を孔径 0.1 μ m のフッ素樹脂製フィルタで濾過して、レジスト液を調製した。

【0043】常法により洗浄したシリコンウェハに、スピナーを用いて、上記レジスト液を乾燥後の膜厚が 1.3 μ m となるように塗布した。次いでこのシリコンウェハを、ホットプレート上に於て 100℃で 90秒間プリベークした。プリベーク後の塗膜を、パターンを有するクロムマスクを介して、248nmの露光波長を有する KrFエキシマレーザステッパ〔(株)ニコン製の“NSR-1755 EX8A”、NA=0.45〕を用い、露光量を段階的

に変化させて露光処理した。露光後のウェハを直ちに、ホットプレート上に於て 100℃で 90秒間加熱して PEBを行い、露光部の脱保護基反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロキシドの 2.38重量%水溶液で現像して、ポジ型パターンを得た。

【0044】形成されたパターンを電子顕微鏡で観察し、レジストパターンが 0.34 μ m ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を感度とした。また、その露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法を解像度とした。パターン形状の観察結果とともに、結果を表 1 に示す。

【0045】

【表 1】

例 No.	樹脂	アミン (沸点)	感度	解像度	パターン形状
実施例 1	A1	N-メチルジシクロヘキシルアミン (265℃)	65 mJ/cm ²	0.24 μ m	良好
2	2	N-メチルジシクロヘキシルアミン (162-165℃/15 mmHg) *	54 mJ/cm ²	0.24 μ m	良好
3	3	トリヘキシルアミン (263-265℃)	52 mJ/cm ²	0.24 μ m	良好
比較例 1	AX	N-メチルジシクロヘキシルアミン (265℃)	61 mJ/cm ²	0.24 μ m	トップ 丸い
2	A1	2-メチルシクロヘキシルアミン (149-150℃)	56 mJ/cm ²	0.26 μ m	膜減り大
3	3	N-メチルシクロヘキシルアミン (149℃)	63 mJ/cm ²	0.26 μ m	〃
4	4	ジフェニルアミン (302℃)	32 mJ/cm ²	0.30 μ m	〃

* N-メチルジシクロヘキシルアミンは、常圧で加熱した場合、少なくとも 250℃までは液体を保つ。

【0046】表 1 に示すように、1-エトキシエチル基のみで保護した合成例 2 の樹脂 AX を用いた比較例 1 のレジストからは、膜減りはほとんど見られないものの、トップの形状が丸いパターンが得られ、一方、1-エトキシエチル基及び tert-ブチル基で保護した合成例 1 の樹脂 A1 を用いるが、1 級アミンである 2-メチルシクロヘキシルアミンと組み合わせた比較例 2 のレジスト、2 級アミンである N-メチルシクロヘキシルアミンと組み合わせた比較例 3 のレジスト、及び同じく 2 級アミンであるジフェニルアミンと組み合わせた比較例 4 のレジストからは、いずれも、膜減りが著しく、やや裾引き形状を示すパターンが得られた。これに対し、合成例 1 の樹脂 A1 と常圧での沸点が 200℃以上の 3 級アミンを組み合わせた実施例 1 ～ 3 のレジストからは、膜減りがほとんどなく、比較例 1 ～ 4 のパターンに比べれば、その形状が大きく改善されたパターンが得られた。

【0047】このように、1 種類の保護基のみで水酸基を保護した樹脂を用いた場合は、パターントップの形状が丸くなり、一方、1 級又は 2 級アミンを用いた場合は、レジストの膜減りが激しいのに対し、本発明により、2 種類の保護基で水酸基を保護した樹脂及び高沸点の 3 級アミンを組み合わせた場合には、膜減りがほとん

ど発生せず、またパターン形状が大きく改善される。

【0048】次に、樹脂、酸発生剤及びアミンとともに、有機酸性化合物を配合してレジストを作成し、各種基板上に塗布して性能を評価した例を示す。

【0049】実施例 4

合成例 1 で合成した樹脂 A1 を 13.5部、酸発生剤としてのビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンを 0.5部、N-メチルジシクロヘキシルアミンを 0.025部、及びサリチル酸を 0.1部用い、これらをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.5部に溶解した。この溶液を孔径 0.1 μ m のフッ素樹脂製フィルタで濾過して、レジスト液を調製した。

【0050】シリコンウェハ基板 (Si 基板とする)、シリコンウェハ上に窒化珪素膜が形成された基板 (SiN 基板とする)、及びシリコンウェハ上に窒化チタン膜が形成された基板 (TiN 基板とする) を常法により洗浄した後、それぞれの基板に、スピナーを用いて、上記レジスト液を乾燥後の膜厚が 1.3 μ m となるように塗布した。次いでこのシリコンウェハを、ホットプレート上に於て 100℃で 90秒間プリベークした。プリベーク後の塗膜を、パターンを有するクロムマスクを介して、248nmの露光波長を有する KrFエキシマレーザステッ

パー〔株〕ニコン製の“NSR-1755 EX8A”、NA=0.45]を用い、露光量を段階的に変化させて露光処理した。露光後のウェハを直ちに、ホットプレート上にて100℃で90秒間加熱してPEBを行い、露光部の脱保護基反応を行った。これをテトラメチルアンモニウムハイドロキシドの2.38重量%水溶液で現像して、ポジ型パターンを得た。

【0051】形成されたパターンを電子顕微鏡で観察し、レジストパターンが0.34 μm ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量をレジストの感度と定義して、それぞれの感度を求め、またSi基板上のレジスト膜については、その露光量で分離するラインアンドスペースの最小寸法を求め、解像度とした。Si基板上に塗布した場合は、64 mJ/cm²の感度で0.24 μmの微細パターンを解像し、また0.30 μm ラインアンドスペースをさらに詳細に観察したところ、ほぼ矩形の良好なプロファイルであった。SiN基板及びTiN基板上に塗布した場合は、それぞれ77 mJ/cm²及び97 mJ/cm²の感度となり、0.30 μm ラインアンドスペースにおいては、Si基板上に塗布した場合と同様、矩形で形状良好なプロファイルを示した。またいずれの場合も、基板界面における裾引き又は食い込み形状は観察されなかった。

【0052】実施例5～8及び比較例5～8
合成例1又は2で得られた樹脂、酸発生剤としてのビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、並びに以下に示すアミン及び有機酸性化合物を用いて、実施例4と同様にレジスト液を調製した。なお、ここに示す沸点及びpKaは、文献又はカタログに記載された値である。

【0053】アミン(本発明の対象となるもの)
MDCA: N-メチルジシクロヘキシルアミン(沸点265℃)
MDOA: N-メチルジオクチルアミン(沸点162～16

5℃/15 mmHg)*

TNBA: トリ-n-ブチルアミン(沸点216℃)

* N-メチルジオクチルアミンは、常圧で加熱した場合、少なくとも250℃までは液体を保つ。

【0054】アミン(本発明の対象とならないもの)

TIBA: トリイソブチルアミン(沸点190℃)

【0055】酸性化合物(本発明の対象となるもの)

SAA: サリチル酸(pKa 2.8)

CHCA: シクロヘキサンカルボン酸(pKa 4.7)

10 ACA: 酢酸(pKa 4.6)

【0056】酸性化合物(本発明の対象とならないもの)

PNP: p-ニトロフェノール(pKa 6.9)

MAA: マレイン酸(pKa 1.75)

【0057】上で調製したレジスト液から、実施例4と同様に、Si基板上及びTiN基板上にポジ型パターンを作成し、その特性を評価した。結果を表2に示す。表2では、形成されたパターンの形状を以下の記号で表示した。

20 【0058】

◎: ほぼ矩形で良好な形状。

○: ◎のものよりもトップが若干丸みを帯びるが、ほぼ矩形。

△: ○のものよりもトップがさらに丸みを帯びた形状。

×: 裾引き形状。

—: パターン形成されず。

【0059】また、先に示した実施例1及び比較例1のレジストを用い、上記2種類の基板上に塗布して得られた結果も、参考のため併せて表2に示す。表2中、樹脂、アミン及び酸性化合物は、先に示した記号で表示した。

30 【0060】

【表2】

例 No.	樹脂	アミン	酸性化合物	Si基板上			TiN基板上	
				感度	解像度	形状	感度	形状
実施例 4	A1	MDCA	SAA	64 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	97 mJ/cm ²	◎
” 5	”	”	CHCA	69 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	99 mJ/cm ²	◎
” 6	”	”	ACA	61 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	102 mJ/cm ²	◎
” 7	”	MDOA	SAA	53 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	80 mJ/cm ²	◎
” 8	”	TNBA	”	38 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	58 mJ/cm ²	◎
比較例 5	AX	MDCA	SAA	60 mJ/cm ²	0.24 μm	◎	95 mJ/cm ²	×
” 6	A1	TIBA	”	4 mJ/cm ²	0.30 μm	×	—	—
” 7	”	MDCA	PNP	80 mJ/cm ²	0.25 μm	×	106 mJ/cm ²	×
” 8	”	”	MAA	—	—	—	—	—

(以下参考)

実施例 1 A1 MDCA なし 65 mJ/cm² 0.24 μm ○ 91 mJ/cm² ×

15							16
比較例 1	AX	〃	なし	61 mJ/cm ²	0.24 μm	△	87 mJ/cm ² ×

【0061】表 2 からわかるように、実施例 4～8 のレジストは感度に差が現れるものの、いずれも、Si 基板及び TiN 基板に対して、ほぼ矩形の良好なプロファイルを与える。また、これらの実施例で得られたパターンのいずれにも、基板界面における裾引きあるいは食い込み形状は観察されなかった。

【0062】これに対し、比較例 5～8 のレジストは、ある種の基板上で、パターン形状ないしパターン形成能力が劣っていた。すなわち、比較例 5 のレジストは、Si 基板上では良好なパターン形状を示したものの、TiN 基板上では裾引き形状のパターンを示し、比較例 6 のレジストは、Si 基板上ではパターン形成できたが、膜減りが大きく、裾引き形状を示し、TiN 基板上ではパターン形成できず、比較例 7 のレジストは、2 種類の基板いずれにおいても裾引き形状を示し、また、比較例 8 のレジストは、2 種類の基板いずれにおいても、現像後にレジスト膜全体が消失し、パターン形成が不能であった。

【0063】一方、有機酸性成分を含まない比較例 1 のレジストは、2 種類の基板いずれにおいても、パターン

トップの形状が丸く、また TiN 基板上では裾引き形状が顕著となったのに対し、その樹脂を変更した実施例 1 のレジストは、Si 基板上ではほぼ矩形で一応合格とするパターンを与えたが、TiN 基板上では、裾引き形状が現れた。したがって、本発明において特定の有機酸性成分を併用すれば、基板の変化に影響されずに、良好な形状のパターンを与えることができる。

【0064】

【発明の効果】本発明により、特定の樹脂及び 3 級アミンを酸発生剤と組み合わせたポジ型フォトリソレジスト組成物は、パターン形状（プロファイル）を改良する効果がある。また、これに特定の有機酸性成分を組み合わせたフォトリソレジスト組成物は、各種基板の性状に依存することなく、マスクパターンに忠実なパターン形状を与え、感度や解像度などのレジストの基本性能にも優れている。したがって、この組成物を用いることにより、高精度で微細なフォトリソレジストパターンを形成することができる。